

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭55-149328

① Int. Cl.<sup>1</sup>  
C 08 J 9/14

識別記号

庁内整理番号  
7365-4F

② 公開 昭和55年(1980)11月20日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 10 頁)

③ 塩化ビニル系樹脂発泡成形体の製造方法

④ 発明者 栄口吉次

茨城県鹿島郡波崎町矢田部9809  
の7

⑤ 特 願 昭54-57917

⑥ 出 願 昭54(1979)5月11日

⑦ 発明者 北村肇

市原市青葉台6-3161-1

⑧ 発明者 今田潔

大宮市大和田町2の201の9

⑨ 出 願 人 信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6  
番1号

⑩ 代理人 弁理士 山本亮一

明 細 書

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂発泡成形体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. (イ) 塩化ビニル系樹脂 100重量部、  
(ロ) 発泡剤 0.01〜20重量部、  
(ハ) アクリル系樹脂 0.5〜20重量部、  
および

(ニ) 分解発泡剤 0〜5重量部、  
からなる塩化ビニル系樹脂組成物を押出機に供給し、ついで所定温度以下の有機溶剤系発泡剤を押出機内で加熱ゲル化された樹脂組成物中に投入した後、押出体成形を完了させることを特徴とする塩化ビニル系樹脂発泡成形体の製造方法。

2. 前記アクリル系樹脂が、0.1g/100mlクロロホルム溶液中で25℃にて測定した濃

度が3.0g/100ml以上である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 有機溶剤系発泡剤が投入された塩化ビニル系樹脂組成物を、塩化ビニル系樹脂組成物の软化温度より30℃以上高く、且つ90℃以下より15℃以上低い範囲に保持し、ついで低圧に抽出し発泡成形することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の具体的な説明

この発明は塩化ビニル系樹脂発泡成形体の製造方法に関するものである。

従来、塩化ビニル系樹脂発泡成形体の製造方法としては、たとえば(1)塩化ビニル系樹脂に、分解によりガス体となる、いわゆる分解型発泡剤を添加混合し、これを押出成形あるいは射出成形などを使用して加熱成形発泡させる方法、(2)塩化ビニル系樹脂と可塑剤とを混合してペースト状と

し（ブラスチブル）、これを機械的に発泡させるか、または低ブラスチブルに分解型発泡剤を添加混合したもの、加熱してゲル化とともに発泡させる目的の製品とする方法、(3)分解型発泡剤を含有する混合物を、5発泡剤の分解温度以下であらかじめロール成形したもの、加熱して発泡体とする方法、(4)金型中に、重合ビニル系樹脂と分解型発泡剤（必要に応じてさらに揮発性有機溶剤、膨潤性を有する有機溶剤および軟化剤を使用）を充てんし、これを加熱加圧して発泡ゲル化させたものを冷却し、ついで再び加熱して発泡させる方法などが知られている。

しかしながら、上記した(1)~(3)の方法には硬質ないし半硬質の高発泡体を得ることができない、(4)の方法にはこの方法がパンプ式であり、また製造工程が複雑で発泡体を得るのに多大の時間を要するため、機械的に得られる製品がコスト高なものになるというそれぞれの欠点がある。

- 3 -

本発明において原料樹脂として使用される(1)重合ビニル系樹脂は、ポリ重合ビニルに限られずこれには重合ビニルを主成分とする共重合体、グラフト共重合体、さらにはポリマーブレンドなどが包含され、この場合の重合ビニルと共重合可能なモノマーとしては、酢酸ビニル、重合ビニルデン、アクリル酸およびそのエステル、メタクリル酸およびそのエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイン酸およびそのエステルもしくは酸不物、フマル酸およびそのエステル、エチレン、プロピレンなどのオレフィン、ビニルエーテルなどの1種もしくは2種以上があげられ、また、ポリマーブレンドに使用される樹脂としては、重合ビニル樹脂と他の種のよい混和の重合体、たとえばポリ重合ビニルデン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、A B B 樹脂、M B B 樹脂、塩素化ポリエチレン、あるいはW B B、S B Bなどの合成ゴムなどがあげられる。

- 5 -

特開55-149328(2)

本発明は上記した従来の欠点をともなうことなく、押出発泡成形の手段で目的とする発泡成形品を容易にかつ連続的に得ることができる重合ビニル系樹脂発泡成形体の製造方法を提供しようとするものである。これは

- (イ) 重合ビニル系樹脂 200重量部、
- (ロ) 膨脹剤 0.01~20重量部、
- (ハ) アクリル系樹脂 0.5~30重量部、

および

- (ニ) 分解型発泡剤 0~5重量部、

からなる重合ビニル系樹脂混合物を押出機に供給し、ついで沸点90℃以下の有機溶剤を発泡剤を押出機内で加熱ゲル化された重合ビニル系樹脂混合物中に注入した際、押出発泡成形を完了させることを特徴とする方法に関するものであり、この方法によれば均一な細孔構造を有する高発泡成形体を連続的に低コストで得ることができる。

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、上記した共重合体のうちで重合ビニル-酢酸ビニル共重合体は、成形加工時における樹脂のゲル化にすぐれていると共に、必要な機械強度に調整し易く、故に高発泡のセル構造を有する発泡成形体を容易に与えるので、好ましい樹脂原料である。

つぎに、本発明において含有される(ロ)成分としての膨脹剤としては、たとえば、炭酸カルシウム、タルク、炭酸バリウム、無水重晶石、酸化チタン、クレー、酸化アルミニウム、ペントナイト、けいそう土などの無機物質、あるいはクエン酸、酒石酸、シュウ酸などの有機酸もしくはほう酸などの酸と、ナトリウム、カリウム、アンモニウムの重炭酸塩もしくは重硫酸塩との混合体からなるものなどをあげることができる。

なお、この膨脹剤はそれが粉末状ないし粉末状である場合には平均粒子径が10μm以下、好ましくは10μm以下の粉末状体であることが

- 6 -

図1

よい。これは粒子径が30 $\mu$ m以上のものを使用した場合、成形物における網状物の流動性が悪くなり、断面光沢が低下し、また発泡組織が生じるほか、発泡気泡が不均一となるからである。

この(ロ)成分の使用量は上記(イ)成分100重量部に対して0.01~20重量部の範囲とすることが必要とされるが、これは既使用量が上記範囲未満では微細なセルあるいは均一なセル構造を有する発泡体を得ることが困難となり、反復それが上記範囲よりも多くなると発泡倍率が低下し、また最終的に得られる製品の耐熱性が劣るようになるほか、表面割れが起るようになるからである。

また、本発明における(ハ)成分としてのアクリル系樹脂は、塩化ビニル系樹脂のゲル化を促進し、樹脂の耐熱粘度を上昇ないしは通常の粘度に調整し、高温度における気孔の含ないし一気泡生成したセルの収縮を防ぐことにより、発泡時の分解ガスを樹脂中にすみやかに保持し(外部への逸散を

- 7 -

図2

0.5~10重量%)とする共重合体たとえばメタクリル酸メチルとアクリル酸エステルからなる共重合体およびこれらと共重合可能な単量体との共重合体があげられる。

上記したアクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルなどが例示され、またそれらと共重合可能な単量体としては、ステレン、不飽和ニトリル、ビニルエーテル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシルなどのメタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エステルなどが例示される。

なお、上述のアクリル系樹脂として、乳化石炭素を使用することにより、前述した効果のほかはこの組成物を押出機を用いて成形する際の食ひこみがよくなり、原料供給口における閉塞などがおこらず、安定して原料を供給することが可能とな

- 8 -

図3

特開35-149328(3)

防止する)、目的とする良好な高発泡体を得るために使用するもので、この(ハ)成分はとくに上記した(ロ)成分および前述する(ニ)成分と併用することにより著しい効果を奏し、結果として外観のすぐれた均一微細なセル構造を有する高発泡体を得ることができる。

上記効果を達成するためには、(ハ)成分は塩化ビニル系樹脂のゲル化を均一に促進し、適度に耐熱粘度を上げ、ゴム弾性を与え、かつ塩化ビニル系樹脂の高温度時の引張り強さあるいは伸び率などを向上し得るもの、すなわち、0.1 $\mu$ /100 $\mu$ クロロホルム溶液中で25℃にて測定した還元粘度が5以上、好ましくは5.0以上であり、使用する塩化ビニル系重合体の重合度より大きく、かつ相溶性の良好な高重合度のアクリル系樹脂を添加使用することが望ましい。

このような目的で使用される種々しいアクリル系樹脂としては、メタクリル酸メチルを主体と

- 9 -

図4

り、かつ押出機の圧力、1MPa、押出量が一定し安定して発泡製品を得ることができる。

また、アクリル系樹脂は既述される主剤としての塩化ビニル系<sup>樹脂</sup>の重合度が高ければそれに応じてより高重合度のものを使用することが望ましい。

この(ハ)成分の使用量は上記(イ)成分100重量部に対して0.3~30重量部、好ましくは3~20重量部の範囲とすることが必要とされるが、これは使用量が0.5重量部未満では上記したような効果が得られず、他方30重量部以上使用しても多量添加による特効効果は得られず、塩化ビニル系重合体が本来有する耐熱性などがかえって低下するようになるからである。

本発明において必要に応じて使用される(ニ)成分としての分断型潤滑剤は、セルをより均一化および微細化するほか、形状保持性を良好にする効果が期待されるが、本発明においてはこの(ニ)成分は上記(イ)成分中の塩化ビニル系重合体の

- 10 -

成発温度よりも低い温度で分解してガスを発生するものであるものが好ましい。

このような分解型発泡剤としては、たとえばアゾカルボナミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノベンゼン、ジエチルアゾカルボキレート、ダイアゾプロピルアゾカルボキレート、ジアゾアミノベンゼンなどのアゾ系発泡剤、N, N'-ジアルコキシベンジチレンナトリウム、N, N'-ジメチル-N, N'-ジエチルナトリウムなどのエトキシ系発泡剤、ベンゼンスルホニルヒドРАЗ、トルエンスルホニルヒドРАЗ、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドРАЗ)、o, o'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドРАЗ)、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドРАЗ)、m, m'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドРАЗ)、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドРАЗ)、m, m'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドРАЗ)などのス

- 11 -

90で以下の有機系発泡剤は、脂肪族炭化水素または脂肪族芳香族炭化水素から造られたものであることが望みしく、具体的にはプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ネオペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、n-ヘプタン、塩化メタン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチル、塩化エチリデン、トリクロロエチレン、1, 2-ジクロロエタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、プロモトリフルオロメタン、テトラフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、クロロトリフルオロメタン、プロモトリフルオロメタン、トリフルオロメタン、トリクロロイフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、ジプロモテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、ヘキサフルオロエタン、クロロヘキサフルオロエタン、ジフルオロエタンなどを例示される。これらはその使用に当つては1

- 12 -

特許55-149328(4)

ルホニルヒドРАЗ系発泡剤あるいは炭酸ナトリウムなどがあげられる。

この(エ)成分の使用量は上記(イ)成分100重量部に対して5重量部以下とされるが、これは6重量部以上使用しても上記したような効果の顕著な向上がみられず、逆に発泡調整が難しくなり、表面状態が悪くなるからである。

なお、本発明においては、シラウ酸、クエン酸、酒石酸、草酸、炭酸化合物、硝化化合物などの分解助剤を併用して分解温度を調整し、塩化ビニル系重合体の加工温度以下で分解しガスを発生するようにすることが望ましい。

上記した成分のほかさらに必要に応じて安定剤、清剤、可塑剤、改質剤、着色剤、発泡調整剤、紫外線吸収剤、熱化防止剤、帯電防止剤、顔料あるいは微細質点入りなどを本発明の目的を損なわない範囲で使用することは何ら差支えない。

他方、本発明の方法において使用される溶媒

- 13 -

溶媒に限定されるものではなく2種以上を同時に使用してもよい。

なお、沸点が90度以上のものを使用した場合は、重合体の収率が著しく、セル構造が均一な発泡体が得られない。したがって、本発明においては特に沸点90度以下の有機系発泡剤を使用することが望ましい。

この有機系発泡剤の使用量は、最終的に得ようとする発泡体の発泡倍率により決定されるが、一般的には(イ)塩化ビニル系樹脂100重量部あたり1〜30重量部程度使用することが望ましい。

本発明の方法は、まずスーパーミキサーなどの混合機を用いてあらかじめ原料塩化ビニル系樹脂と(エ)炭酸ナトリウムを混合し、これを押出機に供給し、ついで有機系発泡剤系溶液を押出機内で加熱溶融された樹脂系樹脂成分中にインジェクションより注入するが、この場合に使用される押

- 14 -

形状

出機は1台または2台を連結したタイプのいずれでもよい。

有機溶剤系発泡剤の圧入時期は、押出機に供給された樹脂組成物が十分にゲル化した後とすることがよく、これにより有機溶剤系発泡剤の供給口へのバックおよびそれによる組成物への食い込み防止を防ぎ、均一なセル構造を有する発泡体の取得が可能となる。

押出成形の方法ないし条件は、原料樹脂組成物の種類、有機溶剤系発泡剤の種類、目的とする発泡体の発泡倍率により種々にその製造条件が決定されるが、一般には樹脂組成物のゲル化に十分な温度条件で押出機シリンダー部で加熱溶解し、そのゲル化樹脂組成物中に有機溶剤系発泡剤の所定量を圧入後、樹脂温度を樹脂組成物の柔軟温度より50℃（好ましくは40℃）以上高く、かつ見かけゲル化温度より10℃以上（好ましくは20℃以上）低い温度にまで均一に冷却した後、大抵

- 1 8 -

形状

らが生じ、発泡体は連続発泡のものとなる。一方樹脂温度が低くすぎると樹脂組成物の粘度が大きくなり、発泡剤の発泡圧の低下のため発泡が不十分となる。

したがって、押出機の冷却ゾーンでは有機溶剤系発泡剤を十分に樹脂組成物中に分散させ、樹脂の温度に均一に冷却し押出物形成を完了させることが望ましい。

本発明の方法により、押出物のゲイスの形状に応じて、板状、シート状、棒状、チューブ状等のセル構造がきわめて均一な発泡成形体が連続して得られる。

実施例1～7、比較例1～6

L/D=30で、供給部、圧入部、計量部、調整部、混合部の5つのセクションを持ち、40mm径のスクラップを装備し、かつ圧入部の位置のシリンダーに発泡剤圧入用の圧入孔が設けられており、ここから2層式プランジャーで

- 1 7 -

形状

特開55-140328(5)

中または減圧室へ押出すという方法により発泡成形するのが望ましい。

なお、上記における「柔軟温度」および「見かけゲル化温度」は、つぎの定義にしたがうものとする。

柔軟温度：クラブレユ・ベルグ柔軟温度測定器によりJ10 K 6 F 4 Sに準拠測定した、剛性が $0 = 2.17 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ のときの温度とする。

見かけゲル化温度：高圧式フローマスターを用い、口径1mm長さ10mmのノズルで荷重150dyne/cm<sup>2</sup>、粘度測定3秒分の条件で押出したときに樹脂組成物の流動速度が2mm<sup>3</sup>/秒となるときの温度とする。

有機溶剤系発泡剤圧入後の樹脂組成物温度が高すぎると、破泡によりガス抜け、収縮、気泡径大という現象がもたらされ、かつ気泡おれ、発泡む

- 1 6 -

形状

ノズルで発泡剤を圧入できる、40mm径の押出機を使用して以下に述べる条件で発泡成形した。

〔原料樹脂組成物〕

表-1に示す種類の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体または塩化ビニル共重合粉末100重量部に、ナズ系安定剤2重量部、ステアリン酸カルシウム1重量部、および表-1に示す増粘および他の成形剤、分粒剤を配合し、アクリル系樹脂をスーパーミキサーで混合した。

〔成形条件〕

スルカ：土産カオリン（特）製、平均粒径1～3μm

白鉛華：白石カルシウム（特）製、炭酸カルシウム、平均粒径0.02～0.03μm

オルペン：白石カルシウム（特）製、コロイド性含水けい酸アルミニウムの有機重合体、平均粒径0.5μm

- 1 8 -

〔分析用試料〕

セルマイク 183 : 三酸化セレン (純) 類。ア  
ソルカーボンアミド系化合物。分  
解温度 130~150℃  
PTB : パラトルエンエチルエーテル  
F。分解温度 110℃  
A13M : アジビスイソブチロニトリル。分  
解温度 100~115℃  
鹿ソウ : 鹿角炭ナトリウム。分解温度 60  
~150℃

〔アクリル系樹脂〕

ヨー 1 : メタクリル酸メチル 50 重量%ア  
クリル酸エチル 10 重量%からな  
る共重合体。還元粘度 1.04dl/g  
(25℃)

〔押出条件〕

供給部 120~150℃  
挤出部 150~180℃

- B : セル直径が 500~1000μm  
であり、断面均一性がある。  
C : セル直径が 1000μm 以上であ  
り、セルが細く均一性がある。

特開 55-149328 (6)

計量部減圧部 170~180℃

混合部 180~180℃

ダイス 120~130℃

スクリュー回転数 20~30 回/分

〔混合部の種類および圧入量〕

ブタン-トリクロロフルオロメタン (50 :  
50) 混合物 (溶媒類) を原料樹脂成分物に対  
して 10 重量% になるようにシリンダーの注  
入孔にプランジャーポンプで圧入。

上記条件で押出成形し、得られた発泡体  
について密度およびセル状態を調べたところ、表  
1 に示すとおりであった。なお、比較のためのデ  
ータを表 2 に示した。

〔セル状態判定基準〕

- A : セル直径が 500μm 以下の微細  
均一セル構造からなり、外観すぐ  
れている。

表 1

試料名	4	1	2	3	4	5	6	7
原料組成 (重量%)		5	5	0	0	0	0	0
混合部		500	500	710	710	1030	1030	1030
抽出率 (%)		1.0	1.0	1.0	0.03	0.5	5	20
分選部減圧部 (真空度)		0	1.0	0.03	5	2	0.5	0.5
アクリル系樹脂 (重量%)		50	50	50	50	50	50	50
抽出率の密度 (g/cm <sup>3</sup> )		0.057	0.056	0.048	0.061	0.058	0.056	0.060
セル状態		A	A	A	A	A	A	A

比較例	1	2	3	4	5	6
炭素繊維 （重量%）	0	0	0	0	0	0
重合度（ $\bar{P}$ ）	710	710	710	1030	1030	1030
溶解度 （重量%）	1.0	0	0	1.0	25	0.005
分解温度 （重量%）	8	1.0	0	7	0	0
アクリル酸 （重量%）	0	0	1.0	0	0.3	0
塩化ビニル （重量%）	0.45	0.40	0.35	0.41	0.38	0.15
セルロース	0	0	0	0	0	0

\* 溶解度試験の結果は著しい。

（発泡剤）

TCFM : トリクロロフルオロエタン、

沸点 23.7℃

TCFM : テトラクロロフルオロエタン、

沸点 92.8℃

IBO : イソオクタン、沸点 99℃

DGPE : ジクロロテトラフルオロエタン

特開55-149328(2)

実施例 8~14、比較例 7~9

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率 3 重量%、平均重合度 850）100 重量部、アクリル酸 3 重量部、ステアリン酸カルシウム 1 重量部および表 1 に示す発泡剤および量の液状炭素、アクリル樹脂、分解型発泡剤をスーパーミキサーで混合した固形組成物を使用し、前例で使用したと同様の押出機で発泡成形した（押出条件は前例に準じた）。

ただし、発泡剤の種類および圧入量は表 1 に示したとおりとした。

得られた発泡体の密度は表 1 に示すとおりであった。

パラロイド R 125 :

ローム アンド ハース社製ポリメチルメタクリレート系樹脂、還元粘度 4.5 dl/g（25℃）。表 1 中で単に R 125 と記載した。

試料	実 験 例							比 較 例		
	8	9	10	11	12	13	14	7 <sup>a</sup>	8 <sup>a</sup>	9 <sup>a</sup>
タ ル ク (重量部)	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0
セルマイク 155 (重量部)	0	0	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0	0.5
アクリル系樹脂 (重量部)	E-1	E-1	K125	K125	K125	W-1	Z-1	K125		
	5	5	5	5	5	5	5	0	5	0
炭 油 剤 (重量部)	プロパン 7.0	ブタン 7.0	ペンタン 8.0	塩化メチル 10.0	TCFPM 15.0	TCFPM 10 ブタン 5 15.0	DOFPE 15.0	TCFPE 10	150	150
炭油剤の濃度 (g/w)	0.068	0.070	0.096	0.089	0.059	0.054	0.061	0.81	0.78	0.78

<sup>a</sup> 炭油剤後の炭油が著しい。

-26-

実施例15〜22、比較例10〜13

本実施例では下記のような2台の連続された押出機を用いた。

第一の押出機は口径40mm、L/D=30であり、押出機のシリンダーにはメツパーから100mmの所に吐出孔が設けられており、ここから3通式のブラッシャーポンプで炭油剤を注入できるように設計してある。

上記押出機の先端部に、口径50mm、L/D=30の第二の押出機を接続し、この第二の押出機の先端に3×50mmの板状成膜ダイスを取り付けてある。

(原料樹脂組成物)

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニル含有率5.8重量%、平均重合度740)100重量部、丁基系安定剤2重量部、ステアリン酸カルシウム1重量部、タルク1重量部、セルマ

イタ133を0.5重量部および下記に示すアクリル系樹脂をスーパーミキサーで混合した。

E-21:メタクリル酸メチル80重量%、アクリル酸エチル20重量%からなる共重合体、還元粘度2.0dl/g(25℃)。

E-3:メタクリル酸メチル90重量%、アクリル酸エチル10重量%からなる共重合体、還元粘度3.0dl/g(25℃)。

E-4:メタクリル酸メチル90重量%、アクリル酸エチル10重量%からなる共重合体、還元粘度7.0dl/g(25℃)。

E-5:メタクリル酸メチル95重量%、アクリル酸エチル5重量%からなる共重合体、還元粘度13.2dl/g(25℃)。

E-6:メタクリル酸エチル85重量%、アクリル酸ブチル15重量%からなる共重合体、還元粘度10.7dl/g(25℃)。

-27-

-28-

-250-



8-7: メタクリル酸メチル85重量%, アクリル酸ブチル5重量%, メタクリル酸ブチル10重量%からなる共重合体。  
還元粘度  $1.0 \pm 0.1/d$  (25℃)。

〔発泡剤の種類および圧入量〕

ブタントラクロロセノフルオロメタン(50:50) 混合物(発泡剤)を原料樹脂組成物に対して10重量%になるように注入口にプランジャーポンプで圧入。

〔押出温度条件〕

第一段押出機

シリンダー温度(ヒーター側から):

$O_1 = 130^\circ\text{C}$

$C_2 = 170^\circ\text{C}$

$O_3 = 180^\circ\text{C}$

第二段押出機

シリンダー温度(ヒーター側から):

-29-

トビースについて、タラフシェ・ベルグ柔軟度測定器により  $218 \pm 6.745$  に準じて測定した。剛性率  $G = 2.17 \times 10^8 \text{ kg/cm}^2$  のときの温度(Tf)。

〔見かけゲル化速度〕

上記6インチロールで濃縮された樹脂組成物について、高化式フローメーターを用い、口径1mm、長さ10mmのノズルで粘度150 kg/cm<sup>2</sup>、昇温速度3℃/分の条件で押出したときの樹脂組成物の流動速度が2mm<sup>3</sup>/秒となるとき温度(TQ=2)。

特開55-149328(9)

$T_1$  表-4に示すとおり

$T_2$  "

$T_3$  "

ダイス温度( $D_1$ ): 表-4に示すとおり

以上の条件で、押出樹脂成形して得た板状樹脂体について、密度( $\rho$ /cm<sup>3</sup>)、セル状態、圧縮強さ( $k_g/cm^2$ )、ASTM D 1621に準じて測定)、曲げ強さ( $k_g/cm^2$ )、ISO-8-1299に準じて測定)を調べた結果を表-4に示す。また、同型には下記条件で測定した柔軟温度(Tf、℃)および見かけゲル化温度(TQ=2、℃)を示した。

〔柔軟温度〕

樹脂組成物を6インチロールを使用して140℃の温度で10分間加熱し、0.7mm厚のシートとして取出し、このシートを170℃で5分間予熱した後、200 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で3分間加压成形して板状のテストピースを作り、このテスト

-30-

No.	実 例								比 較 例			
	13	16	17	18	19	20	21	22	10 <sup>1</sup>	11 <sup>1</sup>	12 <sup>1</sup>	13 <sup>2</sup>
アクリル系樹脂 (重量部)	E-1	E-4	E-5	E-6	E-7	E-7	E-8	E-1	E-3	E-2	E-3	E-3
	10	8	6	3	5	25	8	8	0.5	5	5	5
気 体 集 計	$Q_1$	150	150	150	150	150	170	150	150	150	150	140
	$Q_2$	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	120
	$Q_3$	130	130	130	130	130	140	120	130	130	170	110
	$Q_4$	120	120	120	120	120	120	140	120	120	150	100
発 泡 性 質	吸 収 (g/cm)	0.068	0.057	0.058	0.055	0.057	0.060	0.076	0.19	0.24	0.18	0.56
	膨 張 率	A	A	A	A	A	A	A	泡 潰 れ あり	0 左同	0 左同	—
	圧縮率 (kg/cm)	5.0	3.7	3.7	3.3	3.8	4.8	3.4	14.0	23.0	10.0	—
	弾性率 (kg/cm)	11.3	8.3	8.0	7.5	8.0	10.4	7.8	31.4	35.5	28.4	—
ダイス出口での 成形温度 (°C)	約 125~130	同左	同左	同左	同左	同左	140~150	105~115	125~135	125~135	140~170	90~95
成形温度 (°C)	66	66	67	66	66	68	67	66	67	47	66	66
反かけ硬化温度 TQ=2 (°C)	169	170	174	170	170	174	170	169	168	171	169	169

- 32 -

※ 1 : 比較例 10、本 13 および 例 12 で  
は発泡が著しく発泡密度が極めて大。

※ 2 : 押出しのトルクおよび圧力が著しく大  
きい。

表 4 の結果から判るように、還元粘度の高い  
高分子量のアクリル系樹脂であると、その使用量  
を増やすことが可能となり、ガスの吸着性、セル  
の安定化、収縮率の低下等があり、分子量が小さ  
かつたり、添加量が少ないと発泡が著しく、収縮  
が大きく、セルがあらくなる。

また、ダイスから出るときの成形温度が高いと、  
上記と同様にセルの安定化、収縮率の低下があり、  
発泡が著しく発泡後の収縮が大となるし、逆に低  
くすると、発泡率が低く、押出しのトルク、圧力  
が著しく大きくなり、成形加工に困難をともなう。

- 33 -

昭 58 5. 6 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 54 年特許願第 57917 号(特開昭 55-149328 号 昭和 55 年 11 月 20 日 発行 公開特許公報 55-1494 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3131

Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号
C08J 9/11		7438-4F

## 手続補正書

昭和 58 年 2 月 9 日

特許庁長官 岩 村 和 夫 殿



### 1. 事件の表示

昭和 54 年特許願第 57917 号

### 2. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂発泡成形体の製造方法

### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (206) 信越化学工業株式会社

### 4. 代理人

住 所 〒 105 東京都中央区日本橋本町 4 丁目 3 番地

電話 (03) 4066 0000

氏 名 山 本 亮 一

### 5. 日付

### 6. 補正の対象

明 細 書

### 7. 補正の内容

1) 明細書第 1 ページにおける特許請求の範囲の項を別紙のとおりに補正する。

2) 明細書第 10 ページ 3 ～ 5 行「また、アクリル系」が正しい。」を削除する。

3) 明細書第 11 ページ 10 行における「テレフタル酸」を「ソテレフタル酸」と補正する。

4) 明細書第 11 ページ 12 ～ 13 行における「p, p'-オキシビス(ペンゼンホルムヒドロキシド)」、を削除する。

5) 明細書第 13 ページ 12 ～ 13 行における「プロモトリフルオロメタン」を「プロモトリフルオロエタン」と補正する。

6) 明細書第 15 ページ 2 行における「より 15 で以上(好ましくは 20)」を「より低い温度好ましくは 15 で以上(時には 20)」と補正する。

7) 明細書第 16 ページ 4 ～ 5 行における「……つ

ぎの定数にしたがうものとする。」を「……定数実例における定数にしたがうものとする。」と補正する。

8) 明細書第 16 ページ 6 ～ 13 行「実数温度：—— 2m<sup>2</sup>/秒となるときの実数とする。」を削除する。

9) 明細書第 25 ページ 4 行における「TOFM」を「TOFB」と補正する。

10) 明細書第 27 ページ 4 行における「口径 400 mm」を「口径 40 mm」と補正する。

以 上

昭 58 5. 6 特

特 許 求 の 範 囲

1. (H) 塩化ビニル系樹脂 100重量部、  
 (四) 溶形成剤 0.01〜20重量部、  
 (イ) アクリル系樹脂 0.5〜30重量部、  
 および  
 (ニ) 分解型発泡剤 0〜5重量部、  
 からなる塩化ビニル系樹脂組成物を押出機に供給し、ついで昇点90℃以下の有機溶剤系発泡剤を押出機内で加熱ゲル化された該樹脂組成物中に圧入した後、押出発泡成形を完了させることを特徴とする塩化ビニル系樹脂発泡成形体の製造方法。
2. 前記アクリル系樹脂が、0.1g/100mgクロホルム溶液中で25℃にて測定した還元粘度が2.0dl/g以上である特許請求の範囲第1項記載の方法。
3. 有機溶剤系発泡剤が圧入された塩化ビニル系

樹脂組成物を、塩化ビニル系樹脂組成物の柔軟温度より30℃以上高く、見かけゲル化温度より低い温度に保持し、ついで低温、低圧域に押し出し発泡成形することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。